

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-090102

(43)Date of publication of application : 06.04.1999

(51)Int.Cl.

B01D 15/00

(21)Application number : 09-254469

(71)Applicant : DIRECTOR GENERAL OF THE
ENVIRONMENTAL HEALTH BUREAU

(22)Date of filing : 19.09.1997

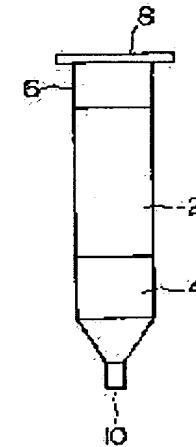
(72)Inventor : AIZAWA TAKAKO
KO KENEI
MAGARA YASUKI

(54) MULTISTAGE SOLID PHASE FOR CONCENTRATING COMPONENT IN WATER AND METHOD FOR CONCENTRATING COMPONENT IN WATER USING THE SOLID PHASE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To simultaneously concentrate the components to be adsorbed with a convenient operation, to reduce the consumption of an eluting solvent and to improve the precision in analysis by packing plural kinds of reverse-phase and solid-phase adsorbents in a single tube in multiple stages in the order of affinity for the materials to be adsorbed.

SOLUTION: The first reverse-phase and solid-phase adsorbent 2 second reverse-phase and solid-phase adsorbent 4 with the kind different from each other are packed in a tube 6 in two stages. In this case, the affinity of the second adsorbent 4 for the material to be adsorbed having a specified log Pow value is stronger than that of the first adsorbent 2, and the weight of the packed second adsorbent 4 is less than that of the packed first adsorbent 2. Further, when trace org. materials in the sample water in which plural kinds of trace org. materials are coexistent are concentrated, the org. materials different in polarity in the sample water are retained on the adsorbents 2 and 4, then an eluting solvent is passed upward through the tube 6, and the trace org. materials are eluted from the adsorbents.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3113907

[Date of registration] 29.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-90102

(43) 公開日 平成11年(1999)4月6日

(51) Int.Cl.⁶

B 01 D 15/00

識別記号

F I

B 01 D 15/00

M

審査請求 有 請求項の数9 O L (全8頁)

(21) 出願番号 特願平9-254469

(22) 出願日 平成9年(1997)9月19日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成8年3月25日
社団法人日本水環境学会発行の「第31回 日本水環境学会年会講演集」に発表

(71) 出願人 597134083

国立公衆衛生院長

東京都港区白金台4-6-1

(72) 発明者 相澤 貴子

東京都港区白金台4-6-1 国立公衆衛生院内

(72) 発明者 胡 建英

東京都港区白金台4-6-1 国立公衆衛生院内

(72) 発明者 眞柄 泰基

東京都港区白金台4-6-1 国立公衆衛生院内

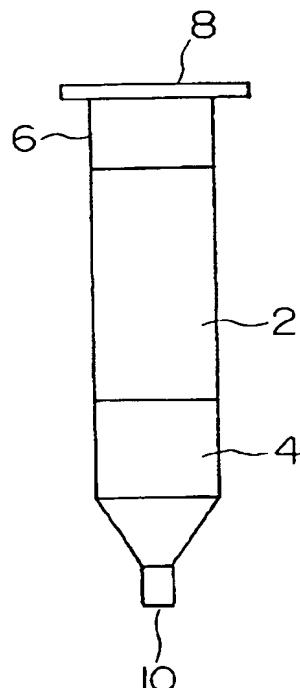
(74) 代理人 弁理士 畑中 芳実 (外2名)

(54) 【発明の名称】 水中の成分濃縮用多段式固相及びそれを用いた水中の成分濃縮方法

(57) 【要約】

【課題】 固相抽出法によって水中の成分を濃縮するための固相であって、極性が異なる複数種の被吸着成分が共存している試料水中の複数種の被吸着成分を簡便な操作で同時に濃縮することができるとともに、溶出溶媒の使用量を低減させることができ、しかも分析精度の向上を図ることが可能な水中の成分濃縮用多段式固相を提供する。

【解決手段】 所定のオクタノール／水分配係数 (log P_{ow}) を有する被吸着物質に対する親和性が互いに異なる複数種の逆相固相吸着剤2、4を用いる。そして、複数種の逆相固相吸着剤2、4を単一の管6内に被吸着物質に対する親和性の強さの順で多段に充填する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定のオクタノール／水分配係数を有する被吸着物質に対する親和性が互いに異なる複数種の逆相固相吸着剤を用いた水中の成分濃縮用固相であって、前記複数種の逆相固相吸着剤が単一の管内に前記被吸着物質に対する親和性の強さの順で多段に充填されていることを特徴とする水中の成分濃縮用多段式固相。

【請求項2】 吸着剤の被吸着物質に対する親和性が強くなるにしたがって吸着剤の充填量を低減させた請求項1に記載の多段式固相。

【請求項3】 請求項1に記載の多段式固相に、被吸着物質に対する親和性が弱い吸着剤から強い吸着剤に向かう方向に複数種の被吸着物質を含む試料水を流すことにより吸着剤に試料水中の複数種の被吸着物質を保持させた後、該多段式固相に溶出溶媒を流すことにより吸着剤から複数種の被吸着物質を溶出させることを特徴とする水中の成分濃縮方法。

【請求項4】 請求項2に記載の多段式固相に、被吸着物質に対する親和性が弱い吸着剤から強い吸着剤に向かう方向に複数種の被吸着物質を含む試料水を流すことにより吸着剤に試料水中の複数種の被吸着物質を保持させた後、該多段式固相に試料水と逆方向に溶出溶媒を流すことにより吸着剤から複数種の被吸着物質を溶出させることを特徴とする水中の成分濃縮方法。

【請求項5】 ポリマー系逆相固相吸着剤と活性炭系逆相固相吸着剤とが単一の管内に2段に充填されていることを特徴とする水中の成分濃縮用多段式固相。

【請求項6】 ポリマー系逆相固相吸着剤が親水性メタクリル酸エステル重合スチレンジビニルベンゼン共重合体であり、活性炭系逆相固相吸着剤がカーボンモレキュラーシーブである請求項5に記載の多段式固相。

【請求項7】 活炭系逆相固相吸着剤の充填重量がポリマー系逆相固相吸着剤の充填重量の1/2以下である請求項5又は6に記載の多段式固相。

【請求項8】 請求項5、6又は7の多段式固相に、ポリマー系逆相固相吸着剤から活性炭系逆相固相吸着剤に向かう方向に複数種の被吸着物質を含む試料水を流すことにより両吸着剤に試料水中の複数種の被吸着物質を保持させた後、該多段式固相に試料水と逆方向に溶出溶媒を流すことにより両吸着剤から複数種の被吸着物質を溶出させることを特徴とする水中の成分濃縮方法。

【請求項9】 試料水が、オクタノール／水分配係数が-3～9の範囲に分布している複数種の微量有機物質を含む請求項8に記載の濃縮方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、環境水、排水、水道水といった各種の水中に含まれる微量有機物質を濃縮する場合に好適に使用される水中の成分濃縮用多段式固相に関する。また、本発明は、上記多段式固相を用いた

2

水中の成分濃縮方法に関する。

【0002】

【従来の技術】環境水、排水、水道水といった各種の水中には、農薬等の多種類の有害有機物質が低濃度レベルで残留している。これらの微量有機物質を高感度で分析するためには、微量有機物質の固相抽出法による濃縮が有効である。一方、上述した水中に含まれる微量有機物質の極性は広範囲にわたって分布しており、上記水中には低極性物質から高極性物質までの極性が異なる種々の微量有機物質が共存しているのが通常である。

【0003】試料水中に含まれる極性が異なる種々の微量有機物質を固相抽出法によって濃縮する場合、全ての微量有機物質を同時に濃縮することが分析効率等の点で好ましい。しかし、1種類の吸着剤を用いた固相によって上記のような試料水中の微量有機物質の濃縮を行った場合、吸着剤には被吸着物質の極性による一定の吸着範囲があるため、全ての微量有機物質を同時に濃縮することはできない。

【0004】そこで、従来、極性が異なる種々の微量有機物質が共存している試料水中の微量有機物質を固相抽出法によって同時に濃縮する方法として、互いに種類が異なる固相吸着剤を充填した複数の固相カートリッジを直列に連結し、これら複数の固相カートリッジに試料水を連続的に通水する方法（以下、この方法をカートリッジ連結法ということもある）が提案されている（後記図3参照）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前述したカートリッジ連結法は、以下の欠点を有するものであった。
①カートリッジ連結法では、濃縮操作の前に複数の固相カートリッジを連結する作業が必要となる。また、各カートリッジから固相に保持された被吸着物質の溶出を行う場合、カートリッジの連結を解除した後、各カートリッジ毎に溶媒を流して溶出を行う必要がある。これは、溶出に適した溶媒の種類が各カートリッジの固相毎に異なるからである。そのため、カートリッジ連結法では、カートリッジの連結作業、カートリッジの連結解除作業、各カートリッジ毎の溶出操作が必要となり、濃縮操作が非常に煩雑になる。

②【0006】カートリッジ連結法では、前述したように各カートリッジ毎に溶出操作を行うので、多量の溶出溶媒が必要となる。

③【0007】カートリッジ連結法では、各カートリッジ毎に溶出操作を行うので、各カートリッジからの溶出成分をLC/MS法またはGC/MS法等によって別々に測定する必要が生じ、そのため分析操作が煩雑になる。

④【0008】カートリッジ連結法では、試料水中に含まれる1つの被吸着物質の全部が1つのカートリッジの固相に保持されず、1つの被吸着物質が2つ以上のカ-

トリッジの固相に分かれて保持されることがある。このような場合、1つの被吸着物質が2つ以上のカートリッジの固相から溶出するので、分析精度が低下する。すなわち、カートリッジ連結法では、前記のように各カートリッジからの溶出成分をLC/MS法またはGC/MS法等によって別々に測定するが、1つの被吸着物質が2つ以上のカートリッジから溶出した場合、各カートリッジ毎の測定結果を合算して目的成分の濃度を算出する必要があり、その結果分析精度が低下するものである。

【0009】(5)カートリッジ連結法では、複数の固相カートリッジを直列に連結しているので、ある吸着剤層と次の吸着剤層との間には空気が存在している。したがって、試料水や溶出溶媒が吸着剤層の間を移動するときに試料水や溶出溶媒に空気が混入し、次の吸着剤層では空気が混入した試料水や溶出溶媒と吸着剤とが接触する。その結果、試料水や溶出溶媒と吸着剤との接触効率が低下し、試料水や溶出溶媒の必要量が増大する。

【0010】本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、固相抽出法によって水中の成分を濃縮するための固相であって、極性が異なる複数種の被吸着成分が共存している試料水中の複数種の被吸着成分を簡単な操作で同時に濃縮することができるとともに、溶出溶媒の使用量を低減させることができ、しかも分析精度の向上を図ることが可能な水中の成分濃縮用多段式固相を提供することを目的とする。また、本発明は、上記多段式固相を用いた水中の成分濃縮方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成するため、所定のオクタノール／水分配係数を有する被吸着物質に対する親和性が互いに異なる複数種の逆相固相吸着剤を用いた水中の成分濃縮用固相であって、前記複数種の逆相固相吸着剤が单一の管内に前記被吸着物質に対する親和性の強さの順で多段に充填されていることを特徴とする水中の成分濃縮用多段式固相を提供する。

【0012】また、本発明は、上述した本発明の多段式固相に、被吸着物質に対する親和性が弱い吸着剤から強い吸着剤に向かう方向に複数種の被吸着物質を含む試料水を流すことにより吸着剤に試料水中の複数種の被吸着物質を保持させた後、該多段式固相に溶出溶媒を流すことにより吸着剤から複数種の被吸着物質を溶出させることを特徴とする水中の成分濃縮方法を提供する。

【0013】本発明の多段式固相は、下記の利点を有するものである。

(1) 1つの管内に充填した吸着剤によって被吸着物質の濃縮を行うので、カートリッジ連結法のようなカートリッジの連結作業、カートリッジの連結解除作業、各カートリッジ毎の溶出操作が不要となり、測定対象成分の濃縮操作が非常に簡便になる。

【0014】(2) 1つの管からの溶出操作を行えばよい

ので、溶出溶媒の使用量を大きく低減させることができる。

【0015】(3) 1つの管からの溶出成分をLC/MS法またはGC/MS法等によって1回で測定できるので、分析操作が非常に簡単になる。

【0016】(4) 1つの管内に充填した吸着剤によって被吸着物質の濃縮を行うので、カートリッジ連結法のように1つの被吸着物質が2つ以上のカートリッジから溶出することはなく、そのため分析精度を向上させることができる。すなわち、本発明の多段式固相によれば、前記のように1つの管からの溶出成分をLC/MS法またはGC/MS法等によって1回で測定できるので、複数の測定結果を合算して目的成分の濃度を算出する必要はなく、その結果分析精度が向上するものである。

【0017】(5) 複数種の吸着剤が多段に充填され、各吸着剤層の間には隙間がないので、ある吸着剤層と次の吸着剤層との間には空気が存在していない。したがって、試料水や溶出溶媒が吸着剤層の間を移動するときに試料水や溶出溶媒に空気が混入することがなく、次の吸着剤層における試料水や溶出溶媒と吸着剤との接触効率が向上する。そのため、試料水や溶出溶媒の必要量を低減させることができる。

【0018】また、本発明に係る水中の成分濃縮方法によれば、前述した本発明の多段式固相を用い、被吸着物質に対する親和性が弱い吸着剤から強い吸着剤に向かう方向に複数種の被吸着物質を含む試料水を流すことにより、試料水中に含まれている吸着剤に吸着されやすい物質（通常は低極性物質）を先に上流側に存在する被吸着物質に対する親和性が弱い吸着剤に吸着させた後、上流側の吸着剤に一部しか吸着されない被吸着物質（通常は中極性物質）及び上流側の吸着剤に全く吸着されない被吸着物質（通常は高極性物質）を下流側に存在する被吸着物質に対する親和性が強い吸着剤に吸着させることができ、その結果低極性物質から高極性物質までの極性が異なる種々の被吸着物質を1つの管内の吸着剤に一斉に保持させることができる。そして、この多段式固相に溶出溶媒を流すことにより、吸着剤から複数種の被吸着物質を溶出させることができる。

【0019】以下、本発明につきさらに詳しく説明する。まず、オクタノール／水分配係数について説明する。オクタノール／水分配係数($\log P_{ow}$)とは、 n -オクタノールの有機層と水層とを用いた液／液抽出法において、物質が有機層と水層のどちらに分配し易いかを示す係数である。物質の $\log P_{ow}$ 値は、 n -オクタノールの有機層と水層とを用いた液／液抽出法によって決定することができる。また、物質の $\log P_{ow}$ 値と逆相液体クロマトグラフィーでの保持時間との間に相関があるため、液／液抽出法で測定した $\log P_{ow}$ 値と逆相液体クロマトグラフィーでの保持時間(R_T)との相関式を算出すれば、 $\log P_{ow}$ 値の測定さ

れていない物質でも、RTを測定することによって $\log P_{ow}$ 値を求めることができる。 $\log P_{ow}$ 値は物質の極性と相関を有しており、 $\log P_{ow}$ 値が大きくなるほど極性は低くなり、 $\log P_{ow}$ 値が小さくなるほど極性は高くなる。

【0020】本発明の多段式固相では、所定の前記 $\log P_{ow}$ 値を有する被吸着物質に対する親和性が互いに異なる複数種の逆相固相吸着剤を用いる。この場合、吸着しようとする被吸着物質あるいは吸着されると予想される被吸着物質の $\log P_{ow}$ 値に応じて複数種の吸着剤を選択すればよい。例えば、本発明の多段式固相を用いて濃縮を行う試料水中には低極性物質から高極性物質までの極性が異なる種々の微量有機物質が共存しているのが通常であるが、その種々の微量有機物質の $\log P_{ow}$ 値が所定の範囲（例えば-3～9）に分布している場合、その範囲の $\log P_{ow}$ 値を有する被吸着物質に対する親和性が互いに異なる複数種の逆相固相吸着剤を選択すればよい。

【0021】逆相固相吸着剤の種類に限定ではなく、例えば、シリカゲルを基材とした吸着剤（例えばC2、C8、C18）、スチレンジビニルベンゼン共重合体（PS/DVB）系の吸着剤（例えばPS/DVB、親水性メタクリル酸エステル重合PS/DVB）、活性炭系の吸着剤（例えばカーボンモレキュラーシープ）等から適宜選択することができる。

【0022】本発明の多段式固相では、前記複数種の逆相固相吸着剤を、单一の管内に被吸着物質に対する親和性の強さの順で多段、通常は2段～5段程度に充填する。この場合、各吸着剤層の間に隙間が存在しないように充填するものである。また、各吸着剤層の界面付近において、異種の吸着剤が互いに混合しないようにすることが望ましい。

【0023】本発明に係る水中の成分濃縮方法は、前述した本発明の多段式固相に、被吸着物質に対する親和性が弱い吸着剤から強い吸着剤に向かう方向に試料水を流して吸着剤に試料水中の被吸着物質を保持させた後、該多段式固相に溶出溶媒を流して被吸着物質を溶出させるものである。

【0024】この場合、試料水としては、例えば環境水、排水、水道水等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、試料水には適宜前処理を施してもよい。溶出溶媒は、使用した複数種の逆相固相吸着剤の種類、これら逆相固相吸着剤と被吸着物質との親和性などを勘案して適宜選定すればよい。なお、溶出溶媒は1種類を用いてもよく、複数種の溶出溶媒を多段式固相に順次流してもよい。

【0025】本発明では、多段式固相において、吸着剤の被吸着物質に対する親和性が強くなるにしたがって吸着剤の充填量を低減させることが好ましい。そして、この多段式固相に、被吸着物質に対する親和性が弱い吸着

剤から強い吸着剤に向かう方向に複数種の被吸着物質を含む試料水を流すことにより吸着剤に試料水中の複数種の被吸着物質を保持させた後、該多段式固相に試料水と逆方向に溶出溶媒を流すことにより吸着剤から複数種の被吸着物質を溶出させることが好ましい。

【0026】すなわち、上流側に存在する被吸着物質に対する親和性が弱い吸着剤は吸着性が弱く、保持された被吸着物質を溶出させるのが容易であるため、上流側の吸着剤の充填量を多くし、この吸着剤に試料水中の被吸着物質をできるだけ多く保持させることにより、下流側の吸着剤の充填量を少なくて吸着剤全体の使用量を低減させることができるようにとも、溶出溶媒による溶出効率を向上させて溶出溶媒の使用量の低減を図ることができる。この場合、2段目以降の吸着剤の充填量は、その前段の吸着剤の1/2以下の重量、特に1/10～3/10の重量とすることが適当である。

【0027】

【発明の実施の形態】図1は、本発明に係る水中の成分濃縮用多段式固相の一実施形態例を示す正面図である。

20 本例の多段式固相は、互いに種類の異なる第1の逆相固相吸着剤2及び第2の逆相固相吸着剤4を管6内に上下2段に充填したものである。この場合、所定の $\log P_{ow}$ 値を有する被吸着物質に対する親和性は、第2の逆相固相吸着剤4の方が第1の逆相固相吸着剤2よりも強い。また、第2の逆相固相吸着剤4の充填重量は、第1の逆相固相吸着剤2の充填重量よりも少ない。なお、図中8は試料水導入口、10は試料水排出出口を示す。

【0028】本例の多段式固相を用いて例えば極性が異なる複数種の微量有機物質が共存している試料水中の微量有機物質を濃縮する場合、必要に応じ吸着剤2、4のコンディショニングを行った後、管6内に試料水を下向流で流すことにより、吸着剤2、4に試料水中の極性が異なる複数種の微量有機物質を保持させた後、管6内に溶出溶媒を上向流で流すことにより、吸着剤から複数種の微量有機物質を溶出させるものである。

【0029】本例の多段式固相として、具体的には、ポリマー系逆相固相吸着剤と活性炭系逆相固相吸着剤とを单一の管内に2段に充填した多段式固相を挙げができる。この場合、ポリマー系逆相固相吸着剤が親水性メタクリル酸エステル重合PS/DVBであり、活性炭系逆相固相吸着剤がカーボンモレキュラーシープであることが好ましい。かかる多段式固相によれば、 $\log P_{ow}$ 値が-3～9、特に-1～6の範囲に分布している複数種の微量有機物質を含む試料水の微量有機物質を良好に濃縮することができる。

【0030】なお、本例では所定の $\log P_{ow}$ 値を有する被吸着物質に対する親和性が弱い吸着剤を上段、強い吸着剤を下段にしたが、この上下を逆にして、管6内に試料水を上向流で流し、溶出溶媒を下向流で流すよう50 にしてもよい。また、本例では吸着剤を2段に充填した

が、3段以上としてもよい。

[0031]

【実施例】下記実施例及び比較例1～4の実験を行って本発明の効果を確認した。試料水としては、 $\log P_{ow}$ 値が-0.17～5.43の範囲に分布している17種の微量有機物質をそれぞれ $1\mu g/1$ の濃度で含むものを用いた。

[0032] 実施例

実施例では、図1に示した多段式固相を用いた。この場合、上段の第1の逆相固相吸着剤としては、 $\log P_{ow}$ 値が-0.17～5.43の有機物質に対する親和性が弱いポリマー系逆相固相吸着剤（材質：親水性メタクリル酸エステル重合PS/DVB、充填重量：500mg）を用いた。第2の逆相固相吸着剤4としては、上記親和性が強い活性炭系逆相固相吸着剤（材質：カーボンモレキュラーシーブ、充填重量：250mg）を用いた。吸着剤のコンディションニングを行った後、 $pH=3.5$ に調整した1リットルの試料水を真空吸引によって上記多段式固相に下向流で通水した。窒素ガスで吸着剤を乾燥させた後、0.25mlのメタノールを用いて上向流で溶出を行い、次いで3mlの CH_2Cl_2/CH_3OH （容積比80:20）を用いて上向流で溶出を行った。溶出液中のジクロロメタンが完全に無くなるまで窒素ガスでバージし、純水で溶出液を1mlに濃縮した後、溶出液の測定をLC/MS法によって行い、各物質の回収率を求めた。同じ実験を3回行った。結果を表1に示す。

[0033] 比較例1

比較例1では、1つの管内に1種類の逆相固相吸着剤を充填した固相を用いた。この場合、吸着剤としては、シリカゲル基材にオクタデシルシランを結合させた吸着剤（C18、充填重量：500mg）を用いた。吸着剤のコンディションニングを行った後、 $pH=3.5$ に調整した1リットルの試料水を真空吸引によって上記固相に下向流で通水した。窒素ガスで吸着剤を乾燥させた後、3mlのメタノールを用いて下向流で溶出を行った。窒素ガスバージにより溶出液を1mlに濃縮した後、溶出液の測定をLC/MS法によって行い、各物質の回収率を求めた。同じ実験を3回行った。結果を表1に示す。

[0034] 比較例2

比較例2では、1つの管内に1種類の逆相固相吸着剤を充填した固相を用いた。この場合、吸着剤としては、ポリマー系逆相固相吸着剤（材質：親水性メタクリル酸エステル重合PS/DVB、充填重量：500mg）を用いた。吸着剤のコンディションニングを行った後、 $pH=3.5$ に調整した1リットルの試料水を真空吸引によって上記固相に下向流で通水した。窒素ガスで吸着剤を乾燥させた後、3mlのメタノールを用いて下向流で溶出を行った。窒素ガスバージにより溶出液を1mlに濃縮した後、溶出液の測定をLC/MS法によって行い、

各物質の回収率を求めた。同じ実験を3回行った。結果を表1に示す。

[0035] 比較例3

比較例3では、1つの管内に1種類の逆相固相吸着剤を充填した固相を用いた。この場合、吸着剤としては、活性炭系逆相固相吸着剤（材質：カーボンモレキュラーシーブ、充填重量：500mg）を用いた。吸着剤のコンディションニングを行った後、 $pH=3.5$ に調整した1リットルの試料水を真空吸引によって上記固相に下向流で通水した。窒素ガスで吸着剤を乾燥させた後、0.5mlのメタノールを用いて上向流で溶出を行い、次いで6mlの CH_2Cl_2/CH_3OH （容積比80:20）を用いて上向流で溶出を行った。溶出液中のジクロロメタンが完全に無くなるまで窒素ガスでバージし、純水で溶出液を1mlに濃縮した後、溶出液の測定をLC/MS法によって行い、各物質の回収率を求めた。同じ実験を3回行った。結果を表1に示す。

[0036] 比較例4

比較例4では、前述したカートリッジ連結法を実施した。すなわち、図3に示すように、互いに種類が異なる固相吸着剤を充填した第1の固相カートリッジ12と第2の固相カートリッジ14とを直列に連結し、第1及び第2の固相カートリッジ12、14に試料水を連続的に通水した。この場合、吸着剤は実施例と同様のものを用いた。すなわち、第1の固相カートリッジ12の吸着剤16としては、ポリマー系逆相固相吸着剤（材質：親水性メタクリル酸エステル重合PS/DVB、充填重量：500mg）を用いた。第2の固相カートリッジ14の吸着剤18としては、活性炭系逆相固相吸着剤（材質：カーボンモレキュラーシーブ、充填重量：500mg）を用いた。

【0037】吸着剤16、18のコンディションニングを行った後、 $pH=3.5$ に調整した1リットルの試料水を真空吸引によって上記両カートリッジ12、14に連続的に下向流で通水した。次に、両カートリッジ12、14の連結を解除し、窒素ガスで第1のカートリッジ12の吸着剤16を乾燥させた後、3mlのメタノールを用いて下向流で溶出を行った。窒素ガスバージにより溶出液を1mlに濃縮した後、溶出液の測定をLC/MS法によって行い、各物質の回収率を求めた。また、窒素ガスで第2のカートリッジ14の吸着剤18を乾燥させた後、0.5mlのメタノールを用いて上向流で溶出を行い、次いで6mlの CH_2Cl_2/CH_3OH （容積比80:20）を用いて上向流で溶出を行った。溶出液中のジクロロメタンが完全に無くなるまで窒素ガスでバージし、純水で溶出液を1mlに濃縮した後、溶出液の測定をLC/MS法によって行い、各物質の回収率を求めた。同じ実験を3回行った。第1のカートリッジ12による結果を表1、第2のカートリッジ14による結果を表2に示す。

【0038】

* * 【表1】

固相抽出による回収率% (n = 3)

有機物質	logPow	回収率 (%)				
		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4 (9ml)	実施例 1
hymexazol	-0.17	0	0	70	4±19	70±10
oxamyl	0.56	0	57	90	57±11	95±10
methomyl	0.70	5	51	95	51±6	98±6
monocrotophos	0.94	5	46	95	46±3	99±4
imidachloprid	1.34	15	96	95	96±4	99±5
tricyclazol	1.83	40	92	30	92±5	93±2
thiophanatemethyl	1.57	85	57	30	58±8	60±9
carbaryl	2.43	85	99	30	99±5	96±6
diuron	2.66	85	85	30	86±5	94±6
BPMC	2.74	85	90	90	90±6	98±3
siduron	2.90	85	95	60	95±1	92±3
linuron	3.01	85	90	50	90±5	105±3
dynron	3.30	85	104	60	104±6	96±8
quizalofop-ethyl	4.65	85	20	5	20±11	90±7
esprocarb	4.72	87	0	0	0	85±5
butachlor	5.00	89	0	0	0	88±6
chlornitrofen	5.43	84	0	0	0	84±4

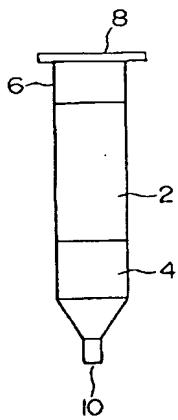
【表2】

11
固相抽出による回収率% (n = 3)

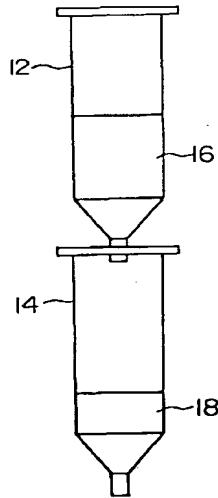
有機物質	logPow	回収率 (%)
		比較例4 (6ml)
hymexazol	-0.17	61±6
oxamyl	0.56	27±7
methomyl	0.70	49±5
monocrotophos	0.94	40±8
imidachloprid	1.34	—
tricyclazol	1.83	—
thiophanatemethyl	1.57	—
carbaryl	2.43	—
diuron	2.66	—
BPMC	2.74	—
siduron	2.90	—
linuron	3.01	—
dymron	3.30	—
quizalofop-ethyl	4.65	—
esprocarb	4.72	—
butachlor	5.00	—
chlornitrofen	5.43	—

【0039】表から分かるように、1つの管内に1種類*

【図1】



【図3】



*の逆相固相吸着剤を充填した固相を用いた場合、高極性から低極性までの微量有機物質を一齊に濃縮することはできなかった(比較例1, 2, 3)。また、カートリッジ連結法は、溶出溶媒の使用量が全量で9mlと多く、しかも測定精度が悪かった。(比較例4)。これに対し、本発明の多段式固相では、高極性から低極性までの微量有機物質を一齊に濃縮することができる上、溶出溶媒の使用量が少なく、しかも測定精度が高かった。また、比較例4におけるLC/MSクロマトグラムの一例を図2に示す。図2から分かるように、カートリッジ連結法では1つの被吸着物質、すなわちOxamyl、Methmyl、Monocrotophosが2つのカートリッジの固相から溶出していった。

【0040】

【発明の効果】本発明に係る水中の成分濃縮用多段式固相及びそれを用いた水中の成分濃縮方法によれば、極性が異なる複数種の被吸着成分が共存している試料水中の複数種の被吸着成分を簡便な操作で同時に濃縮することができるとともに、溶出溶媒の使用量を低減させることができ、しかも分析精度の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る水中の成分濃縮用多段式固相の一実施形態例を示す正面図である。

【図2】カートリッジ連結法における固相カートリッジの連結態様を示す正面図である。

【図3】比較例4におけるLC/MSクロマトグラムの一例である。

【符号の説明】

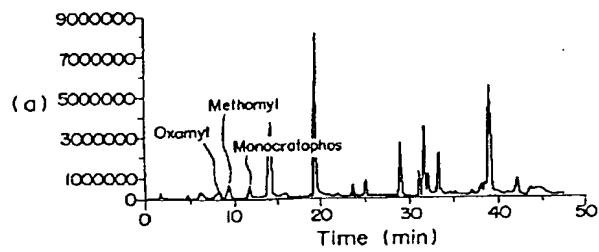
2 第1の逆相固相吸着剤

4 第2の逆相固相吸着剤

6 管

【図2】

第1のカートリッジによるクロマトグラム



第2のカートリッジによるクロマトグラム

